

LI ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1977-08691Y [50] WPIDS Full-text

TI Amorphous copolymers with increased workability - produced by partially crosslinking and mechanical shearing.

DC A17

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 50133248 A 19751022 (197750)\* <--

JP 57044456 B 19820921 (198241)

PRAI JP 1974-41216 19740410

IC B29H001-00; C08J000-00; C08L000-00

AB JP 50133248 A UPAB: 19930901

Amorphous copolymers of ethylene, propylene, and opt. non-conjugated diolefins were partially cross-linked (2-20 branched index), by using cross-linking agents and mech. sheared at high temperature at the same time or after the cross-linking.

In an example, an ethylene-propylene-ethylidenenorbornene copolymer (44 Mooney ML100 degrees 1+4 viscosity, 50 weight % propylene, and I value 14) containing 0.5 weight% dicumylperoxide was kneaded for 20 min. at 200 degrees to give the copolymer (5.6 branched index) with  $30 \times 10^{-1}$  cm<sup>3</sup>/min. critical extrusion velocity at 140 degrees, as compared with  $0.5 \times 10^{-1}$  cm<sup>3</sup>/min. of the original copolymer.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-B01; A04-G06A; A08-C01; A11-A03; A11-C02A

FILE COVERS 1907 - 6 Jun 2002 VOL 136 ISS 23

FILE LAST UPDATED: 4 Jun 2002 (20020604/ED)

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1976:106883 CAPLUS Full-text

DN 84:106883

TI Amorphous copolymers with improved workability

IN Fujii, Takeshi; Imai, Daizaburo; Aoshima, Masashi

PA Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan

SO Japan. Kokai, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC C08L; C08J

CC 38-10 (Elastomers, Including Natural Rubber)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PI JP 50133248	A2	19751022	JP 1974-41216	19740410 <--
----------------	----	----------	---------------	--------------

AB Amorphous copolymers of ethylene, propylene, and optionally non-conjugated diolefins were partially crosslinked (2-20 branch index), with peroxy vulcanizing agents and mech. sheared at high temperature at the same time or after the crosslinking. Thus, an ethylene-propylene-ethylidenenorbornene copolymer [25038-36-2] (Mooney ML1+4100° viscosity 44, 50 weight% propylene, and I value 14) containing 0.5 weight% dicumyl peroxide [80-43-3] was kneaded for 20 min at 200° to give a rubber of branch index 5.6 with  $30 + 10^{-1}$  cm<sup>3</sup>/min critical extrusion velocity at 140°, as compared with  $0.5 + 10^{-1}$  cm<sup>3</sup>/min of the original copolymer.

ST propylene copolymer processability crosslinked; ethylene copolymer processability crosslinked; norbornene copolymer processability crosslinked; shear mech propene copolymer; cumyl peroxide crosslinker; EPDM rubber peroxide vulcanization

IT Extrusion of plastics and rubbers (EPDM rubber, peroxide vulcanization and mech. shear effect on)

IT Vulcanizing agents (dicumyl peroxide, for EPDM rubber, processability in relation to)

IT Rubber, synthetic (ethylene-propene-ethylidenenorbornene, peroxide vulcanization of, processability in relation to)

IT Vulcanization (of EPDM rubber, processability in relation to)

IT 25038-36-2

RL: USES (Uses)

(rubber, peroxide vulcanization of, processability in relation to)

IT 80-43-3

RL: USES (Uses)

(vulcanizing agents, for EPDM rubber, processability in relation to)



特 許 願

昭和 49 年 4 月 10 日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称  
加工性の改良された無定形共重合体の製造方法
2. 発 明 者  
住 所 千葉県市原市有秋西ノ一  
氏 名 藤 井 文 志 (ほか 2 名)
3. 特 許 出 願 人  
住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地  
名 称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長 谷 川 周 重
4. 代 理 人  
住 所 大阪市東区北浜 5 丁目 15 番地  
住友化学工業株式会社内  
氏 名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男

49. 4. 15  
第 二 特 許 官 署

# 明 細 書

1. 発 明 の 名 称  
加工性の改良された無定形共重合体の製造方法
2. 特 許 請 求 の 範 囲  
エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジオレフィンとからなる無定形共重合体を架橋剤により分岐指数 2 乃至 20 の部分架橋を行なうと同時に、またはそれを行なった後に高温下で剪断を加えることからなる部分架橋無定形共重合体の製造方法。
3. 発 明 の 詳 細 な 説 明  
本発明は加工性にすぐれた部分架橋ゴム状共重合体の製法に関する。更に詳しく言えば、エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジオレフィンとからなる無定形ゴム状共重合体（以下エチレン、プロピレンおよび非共役ジオレフィン共重合体で代表する）に特定の量の部分架橋と剪断を加えることにより加工性のすぐれたゴム状共重合体を与えんとするものである。

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

- ①特開昭 50 - 133248  
③公開日 昭 50. (1975) 10. 22  
②特願昭 49 - 41216  
②出願日 昭 49. (1974) 4. 10  
審査請求 未請求 (全 5 頁)

庁内整理番号

7016 48  
6692 48  
6907 37

⑤ 日本分類

250C111.211  
250A27  
250B3

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C08L 23/76  
C08J 3/00

エチレン、プロピレンおよび非共役ジオレフィン共重合体は遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて製造できることは知られており、工業的にも大規模に生産されている。

エチレン、プロピレンおよび非共役ジオレフィン共重合体は耐候性、耐オゾン性にすぐれた性質を有する反面、天然ゴム、ステレン・ブタジエンゴムなどの他の汎用ゴムに比べてロール加工性、押出加工性、粘着性に劣るところがある。これらの欠点が改良されたエチレン、プロピレンおよび非共役ジオレフィン共重合体は広く要望されており、製造が可能となった場合には大きな商業上の利益を有する。本発明者らは鋭意検討の結果、該共重合体に架橋剤による部分架橋と剪断を付加するという方法で加工性、特に押出性に優れた共重合体が容易に得られることを見出し、本発明に到達した。

ゴム業界においては、ゴムに望ましい強度を付与するため架橋剤によって加硫を行なうこと

は公知である。

しかし、この様な架橋は本発明の部分架橋と異なり、一般に加工性を悪くするし、また加工そのものが不可能となるので、目的の製品形態に加工した後架橋を行なうことが普通行なわれる。

またゴムの加工において高不飽和ゴムを「素練り」と呼ばれる機械的剪断付与により可塑化を行ない、加工性を改良することが知られている。

天然ゴムの場合、練りロール機を使用して比較的低温で素練りを行なうか、密閉式混合機で120°C程度のやや高温で素練りを行なうことが普通行なわれる。いずれにしても機械的剪断および化学的反応によってゴム分子を切断し、分子量が低下することにより可塑化され加工性が改良されることが知られている。このような素練りは、ゴム分子の切断に伴う分子量低下のために、ゴム本来の特質の低下を伴うのが普通である。

上の高温で剪断付与する時でも分岐指数2未満の共重合体ではなんら効果が得られない。

ここで言う分岐指数とは、ゴム分子の枝別れの量を意味するもので、本発明の目的に対しては架橋の程度を示す。分岐指数(B.I.)は該共重合体の零剪断粘度( $\eta_0$ )と固有粘度( $[\eta]$ )から求められ次の式によって定義される。

$$B.I. = (\log \eta_0 - 3.94 \log [\eta] - 4.60) \times 10$$

上式において零剪断粘度は140°Cで測定され、固有粘度は70°Cのキシレン溶液によって測定される。

本発明の方法を実施するにあたって、望みの分岐指数を示すように部分架橋を行なうことは容易になし得る。すなわち、使用すべき共重合体の造、特に不飽和基量と架橋剤の種類が与えられれば、ゴム業界の加工方法を熟知した人にとって適当な架橋剤の量と架橋条件を見つめることは容易に為し得ることである。

本発明に用いられるゴム状共重合体は、エチレンとプロピレンまたはこれらと非共役ジオレ

フィンとからなるゴム状共重合体は高不飽和ゴムと異なり、ゴム分子の主鎖中に不飽和結合を持たず、熱や剪断に安定で可塑化されにくいことが知られており、また過酷な素練りによって分子量を低下させても押出性は改良されないことが認められた。

本発明者らは鋭意検討を続けた結果、エチレン、プロピレンおよび非共役ジオレフィンとからなるゴム状共重合体を架橋剤により分岐指数2乃至20の値を示すように部分架橋を行なった特定の構造を有する該共重合体を、100°C~300°Cの好ましくは150°C~250°Cの高温下で剪断付与を行なうと云う特定の条件を組合せた時にはじめてゴム本来の特質を損なうこともなくすぐれた加工性、特に押出性にすぐれるゴム状共重合体が得られることを見出した。

比較例に示されるごとく、部分架橋のみではかえって加工性が損なわれる。また低温での剪断付与はほとんど加工性を改良せず、100°C以

フィンとからなる無定形共重合体である。

エチレン：プロピレンの重量比は90：10ないし20：80、特に好ましくは75：25ないし40：60のものが使用される。

非共役ジオレフィンとしては、1,4-ヘキサジエンの如き脂肪族非共役ジオレフィンや1,3-シクロオクタジエンの如き環状ジオレフィン、あるいはメチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、イソプロベニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンの如きノルボルネン環を有するものが好ましい。

非共役ジオレフィンに基づく不飽和基を $\equiv$ Wソ価(以下 $I_2V$ と略記する)で表わして0ないし50、好ましくは0ないし25を含む該共重合体が発明の目的に用いられる。

本発明に用いられる架橋剤は、通常ゴムの架橋に用いられるいかなる架橋剤も使用でき、これにはパーオキサイドのような架橋剤、アzyd型の架橋剤、アルデヒド-アミン反応生成物、置換ユレア、グアニジン類、キサンテート類、

ジチオカルバメート類、チアソール類、イミダゾール類、スルフェンアミド類、チウラムダイサルファイド類、またパラキノンジオキシム等ならびに硫黄誘導体がある。

架橋剤は単独でも、また混合して用いてもよく、あるいは通常用いられる加硫促進剤、活性化剤と共に用いてもよい。

いずれにしても、架橋の温度、時間、装置によってエチレン、プロピレンおよび非共役ジオレフィン共重合体の架橋に好適な架橋剤が選ばれる。架橋剤について更に詳しく知りたいならば「加硫と加硫剤 (Vulcanisation and Vulcanising Agents)」ダブリュウ・ホフマン・パルマートン出版社、ニューヨーク、1967年を参照されたい。

架橋操作と高温での剪断付与は多様な組合せで行なうことができる。たとえばパンバリーミキサーや押出機などの高温の練り装置を使用して、予め架橋剤を混入した該共重合体を熱処理して架橋を行なうと同時に剪断付与を行なう方

特開 昭50-133248(3)

法、また架橋剤を押出機またはパンバリーミキサーで混入すると同時に熱処理を行なう方法、予め架橋剤を混入した該共重合体をプレス、オープンなどの静的な装置で架橋したのち、高温剪断付与を行なう方法などがある。操作の簡便さからは動的な架橋、即ち架橋処理と剪断付与を同時に行なうのが好ましい。

架橋剤の混入は、ゴム業界において行なわれる普通の方法で行なわれるが、該共重合体の溶液中に混入してもよく、望むなら該共重合体の製造プロセスにおいて混入することも可能である。

本発明により得られた無定形共重合体は、従来公知な充填剤、加硫剤を中心とする各種配合剤を必要に応じて加え、そのすぐれた加工性を生かした各種ゴム製品製造に好適に用いることができる。

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 /

ムーニー粘度  $ML_{1+4}^{100} = 44$ 、プロピレン含有率 50 wt%、ヨウ素価  $I_2V = 14$  のエチレン、プロピレンおよびエチリデンノルボルネン共重合体に、種々の量のジクミルパーオキサイドを混入し、パンバリーミキサーで熱処理を行ない、部分架橋を行なうと同時に剪断付与を行なった。温度は  $200^{\circ}\text{C}$  で練り時間は 20 分である。

得られた共重合体の押出加工性を評価した結果を表 1 に示す。

表 1

試料 No.	パーオキサイド濃度 (重量部)	$ML_{1+4}^{100}$	分岐指数	押出性※
1-1	0.1	35	2.1	5
1-2	0.2	38	2.9	30
1-3	0.3	40	3.5	50
1-4	0.4	47	4.2	50
1-5	0.5	53	5.6	30
1-6	0.6	60	7.0	30
比較※※	0	44	1.4	0.5

※ 押出性：臨界破断押出速度を  $10^{-1} \text{ cm}^3/\text{min}$  の単位であらわした  
もの。値が大きい程押出性  
が良い。

※※ 元の共重合体

ここで云う押出加工性の評価は次のように行なう。

共重合体を東洋精機キャピラリーエクストルージョンレオメーターにて熔融押出しを行ない押出物の形状、月々の状態を観察する。

測定条件は以下のようである。

温度  $140^{\circ}\text{C}$

ダイ 直径  $1 \text{ mm}$ 、長さ  $30 \text{ mm}$

容量押出速度 ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )

0.02、0.05、0.1、0.2、  
0.3、0.5、1.0、2.0、3.0、  
5.0、10

押出物は押出速度を低速から高速へと増加させるに従い、なめらかな肌の状態からマルチフラクチャー（熔融破断）を起す状態にい

この時の臨界破断押出速度が大きい所にある程押出成形する時に有利であり、押出加工性が良いといえる。

配 合 物	重 量 部
共 重 合 体	100
ミストロンペー	50
プロセスオイル	5
亜 鉛 華	5
ステアリン酸	1
加 促 硬 剤 (ソクシンノールTB) <sup>①</sup>	1.5
〃 (ソクシンノールM) <sup>②</sup>	0.5
イ オ ウ	1.5

特刊 昭50-133248(4)

表 2 押出加工性

	試料No.1-3のゴム組成物			比 較		
スクリーム回数 (rpm)	30	60	90	30	60	90
押 出 量 (g/min)	9.9	22.9	30.2	8.6	20.5	26.5
押 出 量 (g/min)	114	270	352	110	260	336
スウェル (%)	18.7	20.3	19.3	27.3	27.0	26.0
押 出 物 形 状	少しサゲ肌 なめらか なめらか			うねり	うねり	うねり

### 押出条件

4 5 ⇒ ♠ 押出機、3 ⇒ ♠ ロッドタイ

温度　　ダイス部 100℃、ハレル部 80℃

 $^{\circ}\text{C}$ 、フイード部  $60^{\circ}\text{C}$ 

表 3 加硬物性

		試料No. 1-3のゴム組成物	比較
引張試験	M200 ( $K_p/cm^2$ )	30	28
	M300 ( $K_p/cm^2$ )	36	33
	T <sub>B</sub> ( $K_p/cm^2$ )	77	84
	E <sub>B</sub> (%)	48.0	53.0
	硬度	6.2	6.1
引張試験 ( $K_p/cm$ )		19	19
反発弾性 (%)		6.2	6.1
圧縮永久歪 (%)		7.5	7.6
永久伸び (%)		2.4	2.6

加硫条件  $150^{\circ}\text{C} \times 20$  分

注) M200 : 200%伸張時のモジュラス

M300 : 300 9

$T_B$  : 破断強度

 $E_B$  : 破断伸び

壓縮永久歪： $100^{\circ}\text{C} \times 22 \text{ hr}$

表2および表3にみられるように、ゴム物性を低下させることなしに押出加工性の改良されたゴム組成物の得られることが示される。

比較例1

本比較例は低温での剪断付与は分子量低下は起るが加工性はほとんど改良されないことを示す。

$M_{1+6}^{100^\circ}$  4.3、ロウソ燭7.2、プロピレン含有率40 wt%、分枝指数4.2のエチレン、プロピレンおよびエチリデンノルボルネン共重合体をロールにより同一条件で温度だけを変えて素練りを行なった。分子量の尺度としての固有粘度 $[\eta]$ と押出性の評価（実施例ノリと同じ）を表4に示す。

4

練り温度℃	[η]	押出性	備 考
—	1.41	0.2	元の共重合体
20°	1.23	1	
50°	1.31	0.5	
80°	1.38	0.5	

### 比較例 2

本比較例は部分架橋だけでは加工性が改良されないことを示す。

$M_n^{100^*}$  44、 $M_w^{100^*}$  104、プロピレン含有率 50 wt% のエチレン、プロピレンおよびエチリデンノルボルネン共重合体に所定量のジタズルパーオキサイドをロール上で混入した後、プレスにより 150°C、10 分間の熱処理を行ない部分架橋を行なった。得られたポリマーの分岐指数と押出加工性の評価結果を表 5 に示す。

表 5

試料名	パーオキサイド量 (重量部)	分枝指数	押出性
元のポリマー	—	1.4	0.5
①	0.2	3.2	0.2
②	0.3	5.2	≤0.2
③	0.4	8.6	<0.2

### 实施例 2

比較例 2 に示した部分架橋共重合体に押出

機による剪断付与を行なった。押出機と押出条件は以下のようである。

Union Plastics 社製 USV 型 2.5 押出機

押出温度 220 °C

スクリーン回数 45 rpm

得られた剪断付与共重合体の押出加工性を評価した結果を表 6 に示す。

表 6

試料 No.	使用した共重合体	分岐指数	押出性
2-1	比較例 2 の ①	3.2	10
2-2	②	5.2	10
2-3	③	8.6	5
	元のポリマー	1.4	0.5

押出加工性は部分架橋のみでは改良されないが、高温で剪断を付与することにより著しく改良されることが判る。

#### 実施例 3

$M_{1+4}^{100}$  42、 $I_{2V} = 8$ 、プロピレン含有率 44 wt% のエチレン、プロピレンおよびジシクロペンタジエン共重合体に架橋剤として

特開 昭50-133248(5)

2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサンの量を変えて混入し、押出機によって架橋処理と剪断付与を同時に行なった。押出機と押出条件は実施例 2 と同じである。結果を表 7 に示す。

表 7

試料 No.	パーオキシド添加量 (重量部)	分岐指数	押出性
3-1	0.1	3.2	30
3-2	0.2	3.8	30
3-3	0.3	4.5	20
3-4	0.4	5.6	10
比較	元のポリマー		0.2

#### 5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 16 頁  
(2) 委 任 状 1 通

#### 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

##### (1) 発 明 者

住 所 千葉県市原市有秋台西ノ一  
氏 名 今 井 大 三 郎

住 所 千葉県市原市有秋台西ノ一  
氏 名 青 嶋 正 志